

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-033858

(43)Date of publication of application : 14.02.1991

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
G03G 5/14

(21)Application number : 01-168594

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1989

(72)Inventor : ODA YASUHIRO

YOSHIOKA HIROSHI

TADOKORO HAJIME

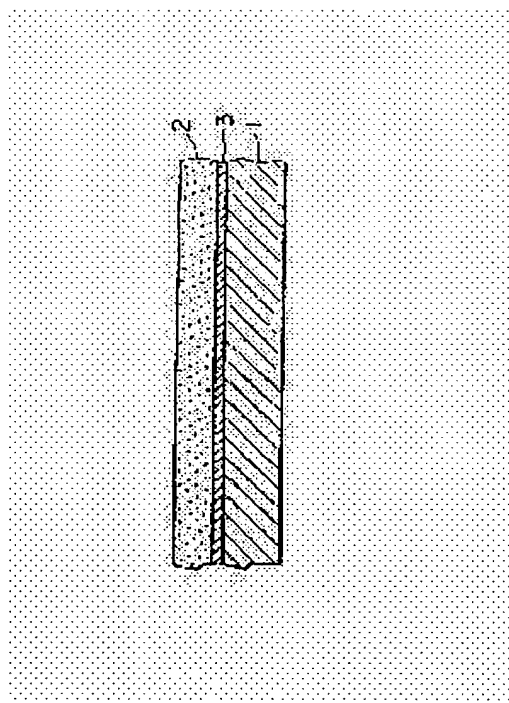
FUJIMAKI YOSHIHIDE

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance sensitivity characteristics and a charge holding property, and to prevent image defects, especially occurrence of moire at the time of reversal development by incorporating a specified titanyl phthalocyanine pigment in a photosensitive layer and dispersing an organic and/or inorganic pigment into an interlayer formed between the conductive substrate and the photosensitive layer.

**CONSTITUTION:** The photosensitive layer 2 contains the titanyl phthalocyanine pigment having Bragg angle  $2\theta$  main peaks in at least  $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$  and  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  with respect to the Cu-K $\alpha$  characteristic X-ray (wavelength 1.54  $\text{\AA}$ ), and the interlayer 3 formed between the conductive substrate 1 and the photosensitive layer 2 contains the organic and/or inorganic pigment dispersed into it. The titanyl phthalocyanine pigment has an agglomerated state having maximum absorption spectra in 780 - 860 nm in the visible and near infrared region and it can exhibit extremely high sensitivity characteristics to semiconductor laser beams and the like, thus permitting occurrences of black spots to be reduced and that of moire to be prevented at the time of reversal development and images high in image quality to be stably obtained with high sensitivity.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-33858

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>G 03 G 5/06  
5/14

識別記号

3 7 1  
1 0 1 E

庁内整理番号

6906-2H  
6956-2H

④公開 平成3年(1991)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全14頁)

⑭発明の名称 電子写真感光体

⑰特 願 平1-168594

⑱出 願 平1(1989)6月30日

⑲発 明 者	織 田	康 弘	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑲発 明 者	吉 岡	寛	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑲発 明 者	田 所	肇	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑲発 明 者	藤 巻	義 英	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑲出 願 人	コニカ株式会社			東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑲代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がC<sub>u</sub>-K $\alpha$ 特性X線(波長 1.54 Å)に対するブラッグ角2 $\theta$ の主要ピークが少なくとも9.6° $\pm$ 0.2°及び

27.2° $\pm$ 0.2°にあるチタニルフタロシアニン顔料を含有し、かつ、前記導電性支持体と前記感光層との間に有機顔料及び/又は無機顔料を分散させた中間層を有することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 前記ブラッグ角2 $\theta$ の9.6° $\pm$ 0.2°のピーク強度が27.2° $\pm$ 0.2°のピーク強度の40%以上であるチタニルフタロシアニン顔料を含有する請求項1記載の電子写真感光体。

(3) 前記中間層が熱硬化性樹脂又はポリアミドを含有する請求項1記載の電子写真感光体。

(4) 前記感光層がキャリア発生層及びキャリ

ア輸送層がこの順に積層されてなり、該キャリア発生層が前記チタニルフタロシアニン顔料を含有する請求項1記載の電子写真感光体。

(5) 前記キャリア発生層のバインダーがシリコーン樹脂又はポリビニルブチラールである請求項4記載の電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、特に光導電性材料として特定のチタニルフタロシアニン顔料を用い、プリンタ、複写機等に有効であって、露光手段として半導体レーザー光及びLED光等を用いて像形成を行うときにも好適な電子写真感光体に関するものである。

## 〔従来の技術〕

近年、電子写真感光体に用いられる光導電性材料として、無機光導電性材料に代えて有機光導電性材料が多く用いられるようになった。その理由は、有機光導電性材料においては、合成物質及び合成条件の組合せにより多種多様の材料を得るこ

とができ、材料の選択の自由度が大きく、目的に応じて所望の感光体を容易に作製できるからである。

更にまた、前記有機感光電性材料を用いた感光体においては、キャリア発生物質とキャリア輸送機能とを異なる材料に分担させた機能分離型とすることにより、材料の選択の自由度が一層拡大され、帯電能、感度及び耐久性等の電子写真特性の改善が期待されるようになった。

他方、複写業界において、一層の画質の改善及び画像の編集機能が要請され、これに対応したデジタル方式の複写機又はプリンター等の記録装置の開発が進められており、そのための記録媒体としての感光体の改善が切望されている。前記デジタル方式の記録装置においては、一般に、画像信号により変調されたレーザー光を用いてドット状に露光して感光体上にドット画像を形成し、これを反転現像方式により現像して像形成を行うようにしている。この場合、前記レーザー光としては、露光装置の単純化、小型化及び低価格化が可能な

半導体レーザー装置が好ましく用いられ、その発振波長は750nm以上の赤外領域とされている。従って、用いられる感光体としては、少なくとも750~850nmの波長領域に高感度を有することが要求される。

ところで、前記機能分離型の感光体に用いられるキャリア発生物質として、種々の有機染料又は有機顔料が提案されており、例えば、ジプロムアンスアンスロンに代表される多環キノン顔料、ピリリウム染料、及び該ピリリウム染料とポリカーボネートとの共晶結晶、スクエアリウム顔料、フタロシアニン顔料、アゾ顔料等が実用化されている。これらのうち、特開昭 61-239248号公報、同 61-217050号公報、同 62-67094号公報及び同 63-218768号公報等には、750nm以上の長波長領域に主感度を有するチタニル系フタロシアニン顔料が記載されている。こうしたチタニル系フタロシアニン顔料はいずれも、特定の凝集構造もしくは結晶構造をもたせることによって、主吸収を長波長化させ、高感度化を図ったものであるが、前記し

た顔料の製造条件の設定が難しく、このため、帯電能、感度、繰り返し特性等の特性全般を満足するものが得られず、また、感度の点では一層の高感度化が望まれる。

本出願人は先に、前記高感度化の要望に対応するものとして、特開昭 64-17066号明細書及び特開昭 63-286537号明細書（昭和63年11月11日出願）により高感度チタニル系フタロシアニン感光体を提案した。この感光体は、キャリア発生物質としてCu-K $\alpha$ 特性X線（波長 1.54 Å）に対するブラッグ角度2 $\theta$ の主要ピークが少なくとも27.2° ± 0.2° 及び 9.6° ± 0.2° にあるチタニル系フタロシアニン顔料を用いた点に特徴がある。即ち、この顔料は、従来公知のチタニル系フタロシアニン顔料とは全く異なった前記X線回折スペクトルを有して、可視及び近赤外の吸収スペクトルが780nm~860nmに最大吸収を示す凝集状態を有し、前記レーザー光に対して極めて高感度な特性を発揮するものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本出願人が先に提案した上記チタニル系フタロシアニン顔料は前記のように優れた感度特性を有し、また、感光体上への像形成に際して、画像信号により変調されたレーザー光によりドット露光して前記感光体上にドット画像を形成し、該画像のドット露光部を反転現像してドット状のトナー画像を良好に得ることができる。ところが、このようなチタニル系フタロシアニン顔料を用いた感光体の感度特性や電荷保持性は、その分散方法によって左右されることがあり、分散方法の確立によって安定した特性を得ることが望まれている。

他方、通常の電子写真感光体においては、接地された導電層と感光層との間の電気的接触は微視的には均一ではなく、例えば導電層側からのキャリア注入が場所によって異なるために、感光体表面に保持される電荷分布に、局所的な差異が生じる。これは、現像の際に、画像欠陥として顕在化し、ポジ型現像方式においては黒地に白色斑点、ネガ型の反転現像方式においては白地に黒色斑点となる。特に反転現像方式における黒色斑点は、

地かぶりと同様に、画像品質を著しく損なうものである。この問題は、前記の高感度化された感光体においては特に顕著に生じ、前記反転現像方式における黒色斑点の発生が顕著となる。

また、特にレーザー光のように入射光の位相が崩れているものでは、入射光と媒体表面での反射光との干渉によりいわゆるモアレが顕著に発生する問題がある。この問題を解決するため、従来では下引層などを設けることが行われているが、充分効果を発揮せしめるためには下引層を厚くする必要があり、このようにすると、感度特性や黒点特性が劣化する問題がある。

本発明は上記従来の課題に鑑みなされたもので、その目的は、特に半導体レーザー等の長波長光に対して高感度特性を有し、電荷保持性が良好で、さらに、画像欠陥、特に反転現像時における黒色斑点の少ない、モアレ発生を防止した電子写真感光体を提供することにある。

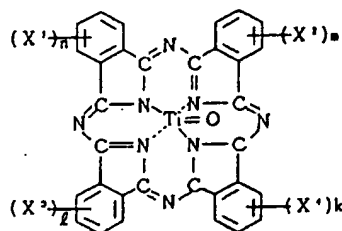
〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明は、導電性

支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がCu-K $\alpha$ 特性X線（波長1.54 Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の主要ピークが少なくとも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニン顔料を含有し、かつ、前記導電性支持体と前記感光層との間に有機顔料及び／又は無機顔料を分散させた中間層を有することを特徴とする。

本発明に係る前記チタニルフタロシアニン顔料は、前記した各公報で知られたチタニル系フタロシアニン顔料とは顔料結晶の凝集状態が異なり、後記の実施例の第3図～第6図に示されるような独特のX線回折スペクトルを有していて、可視及び近赤外の吸収スペクトルが780nm～860nmに最大吸収を示す凝集状態を有し、半導体レーザー光等に対して極めて高感度な特性を発揮しうるものである。本発明に係る前記チタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式で表される。

以下余



式中、X¹、X²、X³及びX⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、n、m、l及びkはそれぞれ0～4の整数を表す。

また、上記のX線回折スペクトルは次の条件で測定したもの（以下同様）である。

X線管球	Cu
電圧	40.0 KV
電流	100.0 mA
スタート角度	6.00 deg.
ストップ角度	35.00 deg.
ステップ角度	0.020 deg.
測定時間	0.50 sec.

また、上記のX線回折スペクトルは「320型自動記録分光光度計」（日立製作所製）を用いて測定され、反射型の回折スペクトルとされる。

本発明に係るチタニルフタロシアニン顔料は前記ブラッグ角 $2\theta$ の主要ピークが $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にあるが、これらの特徴的なピークの他に、 $11.7^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $23.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $24.1^\circ \pm 0.2^\circ$ にもピークを有している。

本発明に係るチタニルフタロシアニン顔料のうち、前記ブラッグ角 $2\theta$ の $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ のピーク強度が $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の40%以上であるものが、感度、帯電性等の点から特に好ましい。

本発明に係る前記チタニルフタロシアニンの製造方法を次に説明する。例えば、1,3-ジイミノイソインドリンとスルホランを混合し、これにチタニウムテトラプロポキシドを加え、窒素雰囲気下に反応させる。反応温度は80℃～300℃で、特に100℃～260℃が好ましい。反応終了後、放

冷した後析出物を濾取し、チタニルフタロシアニンを得ることができる。次にこれを溶媒処理することによって、第3図～第6図に示す目的の結晶型のチタニルフタロシアニンを得ることができるが、処理に用いられる装置としては一般的な攪拌装置の他に、ホモミキサ、ディスパーサ、アジター、或いはボールミル、サンドミル、アトライター等を用いることができる。

本発明では、キャリア発生物質として上記のチタニルフタロシアニンの他に、本発明の効果を損わない範囲で他のキャリア発生物質を併用してもよい。そのような併用可能なキャリア発生物質としては、本発明のチタニルフタロシアニンとは結晶型において異なる、例えば $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\alpha$ 、 $\beta$ 混合型、アモルファス型等のチタニルフタロシアニンをはじめ、他のフタロシアニン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、スクエアリウム顔料等が挙げられる。

本発明の感光体を作製するには、例えば、溶媒に**バインダー樹脂**を溶解した溶液中に本発明に係

る前記チタニルフタロシアニン顔料を混合分散し、かつこれに復述するキャリア輸送物質を溶解してなる塗布液を、予め中間層を設けた導電性支持体上に例えばディップコーティング、スプレーコーティング、スパイラルコーティング等の方法により塗布加工して、第1図の単層構成の感光体を得る。なお、図中の1は導電性支持体、2は単層構成の感光層、3は中間層である。

しかしながら、高感度特性及び高耐久性の感光体を得る上から、機能分類型の第2図の2層構成の感光体とするのが好ましい。この場合、バインダー樹脂を溶解した溶液中に前記顔料を混合分散してなる塗布液を、前記中間層を有する支持体1上に塗布してキャリア発生層5を形成した後、該キャリア発生層上にキャリア輸送物質を含む塗布液を塗布加工してキャリア輸送層6を積層し、2層構成の感光層4を形成する。以下、2層構成の感光体を中心として説明する。

前記の2層構成の感光層4のキャリア発生層5を形成するには、適当な溶剤又は分散媒中にバイ

ンダー樹脂を混合溶解し、得られた溶液中に前記チタニルフタロシアニン顔料を混合し、ホモミキサー、ボールミル又は超音波分散器等により分散して、前記顔料の微細粒子を含む塗布液を作成し、前記導電性支持体1の表面に設けた中間層3上に塗布加工される。

前記2層構成の感光体におけるキャリア発生層を形成するためのバインダー樹脂としては任意のものを選ぶことができるが、例えば以下のものを挙げることができる。

ポリカーボネート	ポリカーボネートZ樹脂
アクリル樹脂	メタクリル樹脂
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリスチレン	スチレン-ブタジエン共重合体
ポリ酢酸ビニル	ポリビニルカルバゾール
スチレン-アルキッド樹脂	シリコーン樹脂
シリコーン-アルキッド樹脂	ポリエステル
フェノール樹脂	ポリウレタン
エポキシ樹脂	ポリビニルブチラール
塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体	

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体

キャリア発生層に分散含有される前記チタニルフタロシアニン顔料の分散液中での、及び層形成後の結晶性及び凝集性の安定化の点から、キャリア発生層のバインダー樹脂としては特に、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラールなどが好ましく用いられる。

前記キャリア発生層5に用いられるバインダー樹脂は、単独或いは2種以上の混合物として用いることができる。またバインダー樹脂に対するキャリア発生物質の割合は好ましくは10～600重量%、更に好ましくは50～400重量%とされる。

また、キャリア発生層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものを用いることができる。例えば、n-ブチルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、

酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

このようにして形成されるキャリア発生層5の厚さは0.01～20 $\mu$ mであることが好ましいが、更に好ましくは0.05～5 $\mu$ mである。

上記キャリア発生物質を分散せしめてキャリア発生層5を形成する場合においては、当該キャリア発生物質は2 $\mu$ m以下、好ましくは1 $\mu$ m以下の平均粒径の粉粒体とされるのが好ましい。即ち、粒径が余り大きいと、層中への分散が悪くなるとともに、粒子が表面に一部突出して表面の平滑性が悪くなり、場合によっては粒子の突出部分で放電が生じたり、あるいはそこにトナー粒子が付着してトナーフィルミング現象が生じ易い。

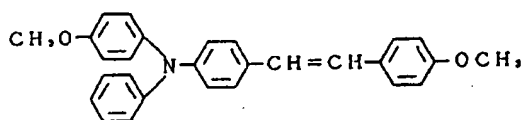
次に、前記キャリア発生層5上にキャリア輸送層6を設けて感光体が作製されるが、前記キャリ

ア輸送層6を形成するための塗布液に用いられる溶剤としては、後述するバインダー樹脂及びキャリア輸送物質等を溶解するが下層のキャリア発生層5を溶解又は浸食しないものが選択される。

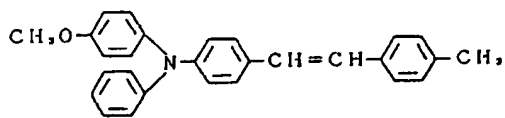
前記キャリア輸送物質としては、種々のものを使用できるが、代表的なものとしては例えば、オキサゾール、オキサジアゾール、チタゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリーールアルカン系の化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリールアミン系化合物、スチリル系化合物、スチリルトリフェニルアミン系化合物、 $\beta$ -フェニルスチリルトリフェニルアミン系化合物、ブタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物、縮合多環系化合物等が挙げられる。

これらのキャリア輸送物質の具体例としては、例えば特開昭 61-107356号に記載のキャリア輸送物質を挙げることができるが、特に代表的なもの の構造を次に例示する。

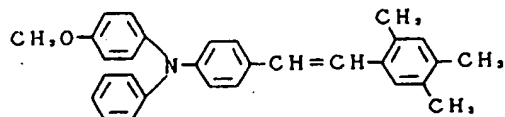
T-1



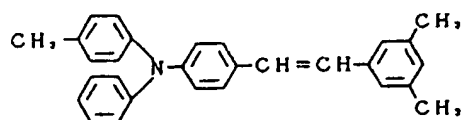
T-2



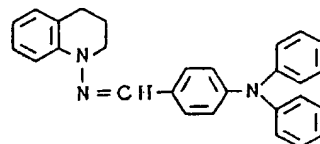
T-3



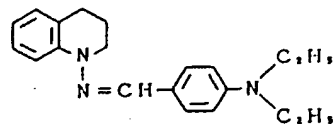
T-4



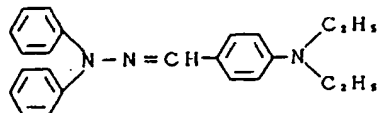
T-5



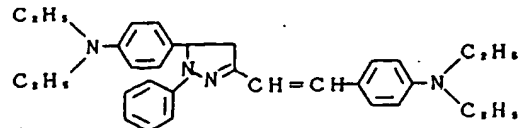
T-6



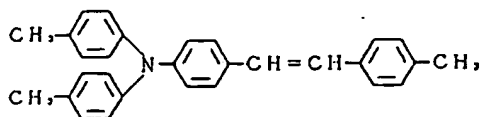
T-7



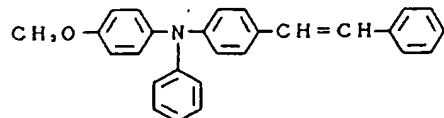
T-8



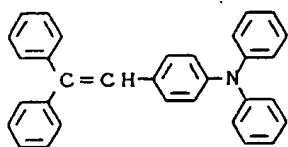
T-9



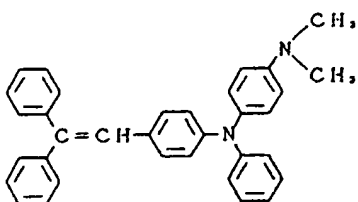
T-10



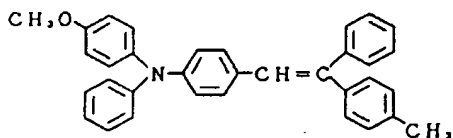
T-11



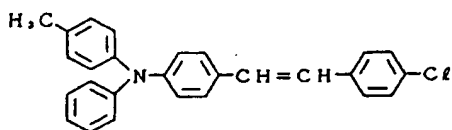
T-12



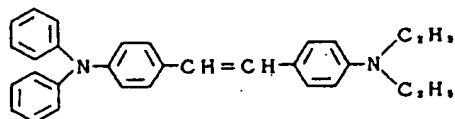
T-17



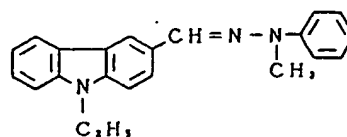
T-18



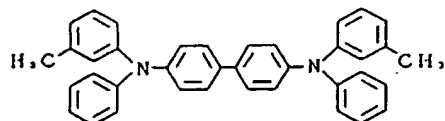
T-19



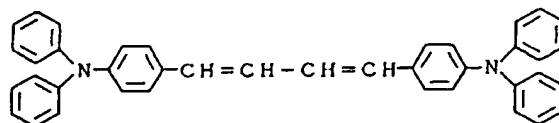
T-13



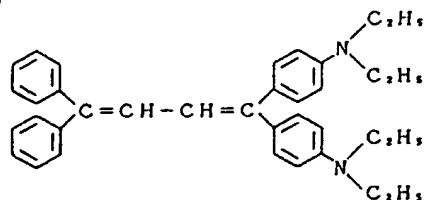
T-14



T-15



T-16



前記キャリア輸送物質と共にキャリア輸送層を形成するためのバインダー樹脂としては、任意のものを選ぶことができるが、疎水性でかつフィルム形成能を有するものとされ、以下のものを挙げることができるが、特にポリカーボネート樹脂が好ましい。

ポリカーボネート    ポリカーボネート樹脂  
 アクリル樹脂        メタクリル樹脂  
 ポリ塩化ビニル      ポリ塩化ビニリデン  
 ポリスチレン        スチレン-ブタジエン共重合体  
 ポリ酢酸ビニル      ポリビニルカルバゾール  
 スチレン-アルキッド樹脂    シリコン樹脂  
 シリコン-アルキッド樹脂    ポリエステル  
 フェノール樹脂        ポリウレタン  
 エポキシ樹脂  
 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体  
 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体  
 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体

キャリア輸送層の形成に使用される溶剤或は分

散媒としては広く任意のものを用いることができる。例えば、*n*-ブチルアミン、エチレンジアミン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

バインダー樹脂に対するキャリア輸送物質の割合は好ましくは10～500重量%とされ、また、キャリア輸送層の厚みは好ましくは1～100 $\mu$ m、更に好ましくは5～30 $\mu$ mとされる。

本発明の感光体の感光層には感度の向上や残留電位の減少、或いは反復使用時の疲労の低減を目的として、電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブROM無水コ

ハク酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、*p*-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロルイミド、クロラニル、プロマニル、ジクロルジシアノ-*p*-ベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合はキャリア発生物質の重量100に対して0.01～200が望ましく、更には0.1～100が好ましい。

また、上記感光層中には、保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。

なお、第1図に示した単層構成の感光体においては、感光層2に用いるキャリア発生物質は本発明に係るチタニルフタロシアンニン等であり、キャリア輸送物質は上述したものから選択してよい。また、感光層2のバインダー樹脂は前述のものを任意に用いることができる。その他、感光層2への添加物質も上述したものと同様であってよい。

次に、上記の感光体では、第2図のように、キャリア発生物質5が中間層3を介して導電性支持体1上に設けられる。第1図の感光体でも同様の中間層3が設けられる。

前記中間層3は、主として、支持体1からの不所望なキャリアの注入を阻止し、ポジ型現像方式においては黒地に白色斑点、ネガ型の反転現像方式においては白地に黒色斑点が生じるのを防止して、画像品質を向上させるためのものである。そして、本発明では、この中間層3には有機顔料及

び/又は無機顔料が用いられる。これによって、常に均一で電気的に欠陥のない中間層3を形成でき、支持体からのキャリアの注入を効果的に阻止でき、モアレの発生を防止でき、かつ感光層の接着性向上により耐久性も良くなる。

本発明で用いられる無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、酸化アンチモンを含有する酸化スズ、酸化アンチモンを含有する酸化スズを被覆した酸化チタンなどが挙げられるが、この内、本発明では特に絶縁性酸化チタンが好ましい。

本発明において使用する有機顔料としては、例えば赤(400～500nm)、緑(500～600nm)、青(600～700nm)などの各色の透過率の高いものであり、導電性であり、耐熱性があり、ブリードを生じないものが好ましい。

青色の有機顔料としては、例えばε型銅フタロシアンブルーおよびピクトリアブルーレーキ(C. I. Pigment Blue 1)の1種もしくは

2種を主成分とし、メチルバイオレットレーキ(C. I. Pigment Violet 3)およびジオキサジンバイオレット(C. I. Pigment Violet 1)の1種もしくは2種を分光特性調整剤として用いたものなどが挙げられる。

また、赤色の有機顔料としては例えばナフトール系橙色顔料(C. I. Pigment Orange 24)、ピラズロン系橙色顔料(C. I. Pigment Orange 13, 同1)およびジスアゾ系橙色顔料(C. I. Pigment Orange 13)から選ばれる1種もしくは2種以上を主成分とし、必経に応じてナフトール系赤色顔料(C. I. Pigment Red 22, 同8, 同5, 同4, 同3, 同31, 同112, 同114)およびピラズロン系赤色顔料(C. I. Pigment Red 38)から選ばれる1種もしくは2種以上を分光特性調整剤として用いたものなどが挙げられる。

また、緑色の有機顔料としては、例えばポリクロロポリプロモフタロシアニングリーン(C. I. Pigment Green 38)を主成分とし、ジスア

ゾ系黄色顔料(C. I. Pigment Yellow 12, 同13, 同14)およびイソインドリノン系黄色顔料(C. I. Pigment Yellow 109, 同100)の中から選ばれる1種もしくは2種以上を分光特性調整剤として用いたものなどが挙げられる。

有機顔料の具体例としては以下のものが挙げられる。

- ① K E T Red 305
- ② K E T Red 309
- ③ K E T Red 311
- ④ K E T Yellow 403
- ⑤ K E T Yellow 406
- ⑩ K E T Green 201

(以上大日本インキ社製)

⑦ T P C - 314

⑩ T N C - 112

(以上住友化学社製)

上記無機顔料及び／又は有機顔料は一種又は二種以上併用してもよく、使用量は顔料とバインダー樹脂との重量比で1:10~10:1の範囲で

ある。

前記中間層3に使用可能な樹脂としては、  
 ポリカーボネート    ポリカーボネートZ樹脂  
 アクリル樹脂        メタクリル樹脂  
 ポリ塩化ビニル      ポリ塩化ビニリデン  
 ポリスチレン        スチレン-ブタジエン共重合体  
 ポリ酢酸ビニル      ポリビニルカルバゾール  
 スチレン-アルキッド樹脂    シリコーン樹脂  
 シリコーン-アルキッド樹脂    ポリエステル  
 フェノール樹脂        ポリウレタン  
 エポキシ樹脂        ポリアミド樹脂  
 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体  
 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体  
 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体  
 全体    エチレン共重合体

等を用いることができ、その内、特に本発明に好ましく用いられるのはフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリアミド樹脂である。

また、前記中間層3を形成するための溶剤としては、例えばブチルアミン、エチレンジアミン、

N, N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、シクロロメタン、シクロロエタン、トリクロロエタン等が挙げられる。

前記中間層は、この上に設けられるキャリア発生層との接着性、及び感光体上に形成される画像の画質の調整等の機能を有し、かつ感光体上に付与される電荷の保持等の機能も有する。導電性支持体上に設けられる中間層の厚みは本発明では比較的厚くすることが可能で、好ましくは0.5~30μm、更に好ましくは1~20μmの範囲とされる。

前記導電性支持体としては、金属板、金属ドラム等が用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄膜を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの上に設けてなるものが用いられる。

なお、上記した感光体においては、中間層3を支持体1上に直接設けたが、この中間層3は基本的にはキャリア発生層又は感光層の直下に隣接して設ければよいから、同様の中間層は必ずしも支持体1上に直接設けなくてもよい。例えば、支持体1上に直接設ける樹脂層として支持体1及び上層との接着性に優れたもの（例えば接着性を高める官能基を有する樹脂）を形成し、この樹脂上に上述の中間層3を形成することができる。

本発明の感光体の構成は以上に例示したが、以下の実施例からも明らかなように、レーザー光を露光手段とする感光体として高感度特性を有し、且つ、反転現像時に黒色斑点などの欠点を生ずることのない優れた特性を有する。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

まず、各種のチタニルフタロシアニン顔料の合成例を述べる。

#### （合成例1）

水洗、メタノール洗浄して、乾燥の後25.5g（88.5%）のチタニルフタロシアニンを得た。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあげて析出させて、濾取した後にウェットケーキを1, 2-ジクロルエタンにて室温で1時間攪拌して第4図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。この結晶はブラッグ角 $2\theta$ の $9.6^\circ$ のピーク強度が $27.2^\circ$ のその75%であった。

#### （合成例3）

フタロジニトリル25.6gと $\alpha$ -クロルナフタレン150 $\mu$ lの混合物中に窒素気流下で6.5 $\mu$ lの四塩化チタンを滴下し、200～220 $^\circ$ Cの温度で5時間反応させた。析出物を濾取し、 $\alpha$ -クロルナフタレンで洗浄した後、クロロホルムで洗浄し、続いてメタノールで洗浄した。次いでアンモニア水中で還流して加水分解を完結させた後、水洗、メタノール洗浄し乾燥の後チタニルフタロシアニン21.8g（75.6%）を得た。

生成物は10倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量

1, 3-ジイミノイソインドリン29.2gとスルホラン200 $\mu$ lを混合し、チタニウムテトライソプロポキシド17.0gを加え、窒素雰囲気下に140 $^\circ$ Cで2時間反応させた。放冷した後析出物を濾取し、クロロホルムで洗浄、2%の塩酸水溶液で洗浄、水洗、メタノール洗浄して、乾燥の後25.5g（88.5%）のチタニルフタロシアニンを得た。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあげて析出させて、濾取した後にウェットケーキを1, 2-ジクロルエタンにて50 $^\circ$ Cで10時間加熱して第3図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。この結晶はブラッグ角 $2\theta$ の $9.6^\circ$ のピーク強度が $27.2^\circ$ のその102%であった。

#### （合成例2）

1, 3-ジイミノイソインドリン29.2gとスルホラン200 $\mu$ lを混合し、チタニウムテトライソプロポキシド17.0gを加え、窒素雰囲気下に140 $^\circ$ Cで2時間反応させた。放冷した後析出物を濾取し、クロロホルムで洗浄、2%の塩酸水溶液で洗浄、

の水にあげて析出させて、濾取した後にウェットケーキを1, 2-ジクロルエタンにて室温で1時間攪拌して第5図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。この結晶はブラッグ角 $2\theta$ の $9.6^\circ$ のピーク強度が $27.2^\circ$ のその45%であった。

#### （合成例4）

フタロジニトリル25.6gと $\alpha$ -クロルナフタレン150 $\mu$ lの混合物中に窒素気流下で6.5 $\mu$ lの四塩化チタンを滴下し、200～220 $^\circ$ Cの温度で5時間反応させた。析出物を濾取し、 $\alpha$ -クロルナフタレンで洗浄した後、クロロホルムで洗浄し、続いてメタノールで洗浄した。次いでアンモニア水中で還流して加水分解を完結させた後、水洗、メタノール洗浄し乾燥の後チタニルフタロシアニン21.8g（75.6%）を得た。

生成物は10倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあげて析出させて、濾取した後にウェットケーキを0-ジクロルベンゼンにて室温で1時間攪拌して第6図に示すX線回折スペクトルをもつ

結晶型とした。この結晶はブラッグ角 $2\theta$ の $9.6^\circ$ のピーク強度が $27.2^\circ$ のその35%であった。

(比較合成例1)

合成例1のウェットケーキを乾燥後、 $\alpha$ -クロロナフタレンを用いて、加熱攪拌することによって、第7図に示すような $\beta$ 型のチタニルフタロシアニンを得た。

(実施例1)

ポリアミド樹脂「ラッカマイド5003」(大日本インキ社製)5部(部は重量部を示す;以下同じ)をメタノール100部に加熱溶解し、 $0.6\mu\text{m}$ フィルタで濾過した後、酸化チタン「JA-1」(帝國化工社製)20部を加えてボールミルで12時間分散し、この分散液を浸透塗布法によって、アルミニウムドラム上に塗布し、膜厚 $5\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

一方、合成例1において得られた第3図のX線回折パターンを有するチタニルフタロシアニン3部、バインダ樹脂としてシリコン樹脂「KR-

5240、15%キシレン/ブタノール溶液」(信越化学社製)固形分3部、分散媒としてメチルイソブチルケトン100部、をサンドミルを用いて分散した液を、先の中間層の上に、浸透塗布法によって塗布して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した。次いで、キャリア輸送物質T-1の1部、ポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ 200」(三菱瓦斯化学社製)1.5部、微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を、1,2-ジクロロエタン10部に溶解した液を用いて浸透塗布し乾燥の後、膜厚 $2.5\mu\text{m}$ のキャリア輸送層を形成した。このようにして得られた感光体を試料1とする。

(実施例2、3および8~10)

キャリア発生物質の種類、中間層及びキャリア発生層の樹脂の種類、並びに中間層に分散する顔料の種類を表-1に示すものとし、用いる溶媒は用いる樹脂の種類に応じて適宜変更した他は実施例1と同様にして5種類の感光体を得、これらを試料2、3および8~10とする。

(実施例4)

ポリアミド樹脂「アミランCM8000」(東レ社製)10部をメタノール100部に加熱溶解し、 $0.6\mu\text{m}$ フィルタで濾過した後、有機顔料「KET Red 305」(大日本インキ社製)3部を加えてボールミルで12時間分散し、この分散液を浸透塗布法によって、アルミニウムドラム上に塗布し、膜厚 $2\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

一方、合成例1において得られた第3図のX線回折パターンを有するチタニルフタロシアニン3部、バインダ樹脂としてポリビニルブチラール「エスレックBMS」(積水化学社製)固形分3部、分散媒としてメチルイソブチルケトン100部、をサンドミルを用いて分散した液を、先の中間層の上に、浸透塗布法によって塗布して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した。次いで、キャリア輸送物質T-1の1部、ポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ 200」1.5部、微量のシリコンオイル「KF-54」を、1,2-ジクロロエタン10部に溶解した液を用いて浸透塗布し乾燥の

後、膜厚 $2.5\mu\text{m}$ のキャリア輸送層を形成した。このようにして得られた感光体を試料4とする。

(実施例5~7)

キャリア発生物質の種類、中間層及びキャリア発生層の樹脂の種類並びに中間層に分散する顔料の種類を表-1に示すものとし、用いる溶媒は用いる樹脂の種類に応じて適宜変更した他は実施例4と同様にして3種類の感光体を得、これらを試料5~7とする。

(比較例1~3)

キャリア発生物質の種類、中間層及びキャリア発生層の樹脂の種類を表-1に示すものとし、用いる溶媒は用いる樹脂の種類に応じて適宜変更した他は実施例1と同様にして3種類の感光体を得、これらを比較試料1~3とする。

以下



表 - 1

試料No	キャリア発生物質		中間層の原料	中間層の厚さ	キャリア発生層の厚さ
	種類	9.6°/27.2° 比 (%)			
2	合成例2の原料	75%	JA-1	ラッカマイト5003	KR 5240
3	合成例2の原料	75%	窒素酸化チタン	U-33	エスレックBMS
4	合成例2の原料	75%	KET Red 305	アミランCM8000	エスレックBMS
5	合成例2の原料	75%	KET Yellow 403	アミランCM8000	エスレックBMS
6	合成例2の原料	75%	KET Green 201	アミランCM8000	エスレックBMS
7	合成例2の原料	75%	TPC-314	ラッカマイト5003	KR 5240
8	合成例2の原料	75%	JA-1	ラッカマイト5003	エスレックBMS
9	合成例3の原料	45%	JA-1	ラッカマイト5003	エスレックBMS
10	合成例4の原料	35%	JA-1	ラッカマイト5003	エスレックBMS
比較1	合成例2の原料	75%	なし	ラッカマイト5003	KR 5240
比較2	合成例2の原料	75%	なし	U-33	エスレックBMS
比較3	比較合成例1の原料	—	JA-1	ラッカマイト5003	エスレックBMS

\*) フラッグ角2θの27.2°のピーク強度に対する9.6°のピーク強度の比 (%)

使用した原料、樹脂の種類は以下の通りである。

無機原料：

- ① 酸化チタン「JA-1」(帝田化工社製)
- ② 酸化アンチモン10%を含有する酸化スズを酸化チタンに対して75重量%になるように被覆した酸化チタン

有機原料：

- ① KET Red 305 (大日本インキ社製)
- ② KET Yellow 403 (大日本インキ社製)
- ③ KET Green 201 (大日本インキ社製)
- ④ TPC-314 (住友化学社製)

中間層樹脂：

- ① ポリアミド樹脂「ラッカマイト5003」  
(大日本インキ社製)
- ② ポリアミド樹脂「アミランCM8000」  
(東レ社製)
- ③ エポキシ樹脂「U-33」  
(アミコンジャパン社製)

キャリア発生層樹脂：

- ① シリコン樹脂「KR 5240」  
(信越化学社製)
- ② ポリビニルブチラール「エスレックBMS」  
(積水化学社製)

(評価)

前記試料1～10及び比較試料1～3を「U-Bix 1550」(コニカ社製)(半導体レーザー光源搭載)改造機に搭載し、未露光部電位 $V_H$ が-600 [V]になるようにグリッド電圧 $V_G$ を調節し、0.7 mWの照射時の露光部の電位 $V_L$ を測定した。また、現像バイアス-560 [V]で反転現像を行い、複写画像の白地部分の黒斑点を評価した。

なお、黒斑点の評価は、画像解析装置「オムニコン3000形」(島津製作所社製)を用いて黒斑点の粒径と個数を測定し、 $\phi$ (径) 0.05  $\mu\text{m}$ 以上の黒斑点が1  $\text{cm}^2$ 当たり何個あるかにより判定した。黒斑点評価の判定基準は、下記表に示す通りである。

$\phi$ 0.05 $\mu\text{m}$ 以上の黒斑点	黒斑点判定
1個/ $\text{cm}^2$ 以下	○
2個/ $\text{cm}^2$ 以上	×

またモアレ発生の有無を目視により確認した。

○…モアレ発生なし

×…モアレ発生あり

評価の結果を表-2に示す。

以下

表-2

試料 No.	V <sub>L</sub> (V)	黒斑点	モアレ
試料	1	-30	○
	2	-33	○
	3	-32	○
	4	-35	○
	5	-38	○
	6	-38	○
	7	-34	○
	8	-30	○
	9	-42	○
	10	-48	○
比較試料	1	-30	○
	2	-140	×
	3	-98	×

表-2から、本発明の感光体は、比較感光体に比して高感度特性を有し、かつ画像欠陥が少なく、反転現像時の黒斑点が少ない、さらにモアレ発生がないことがわかる。

#### 〔発明の効果〕

以上詳細に説明したように、本発明の感光体によれば、反転現像時の黒斑点等の発生が少なく、しかもモアレ発生を防止し、高感度、高画質の画像が安定して得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ本発明の感光体の層構成を例示する断面図、第3図～第6図はそれぞれ本発明の実施例のチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル図、第7図は比較例のチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル図である。

- 1…導電性支持体
- 2…単層構成の感光層
- 3…中間層
- 4…2層構成の感光層

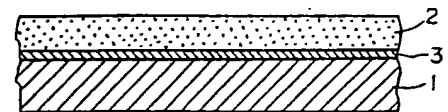
- 5…キャリア発生層
- 6…キャリア輸送層

特許出願人 コニカ株式会社

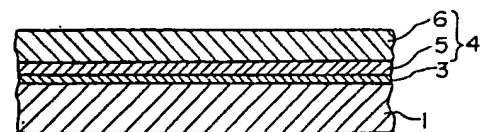
代理人 弁理士 市之瀬 宮夫



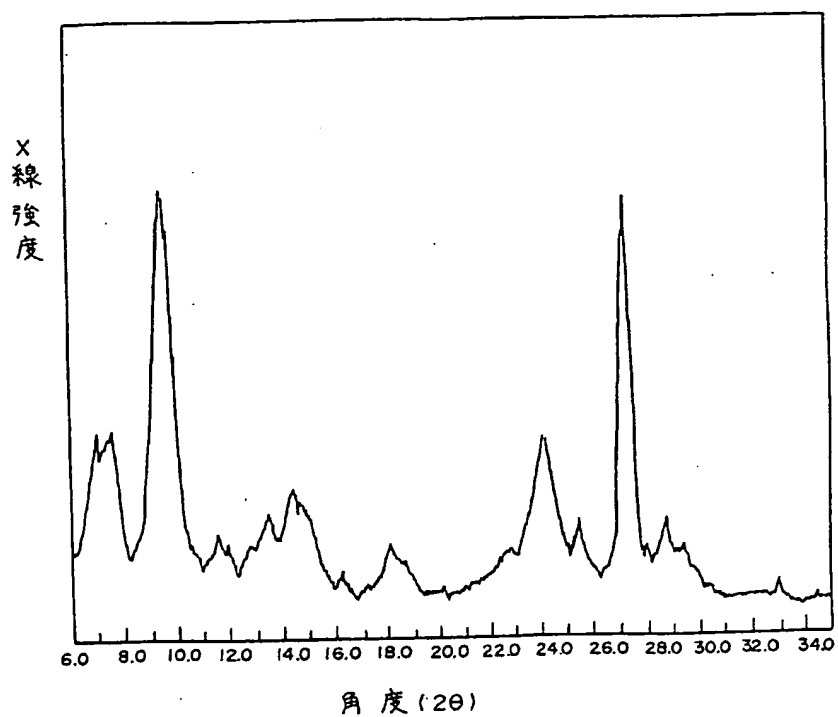
第1図



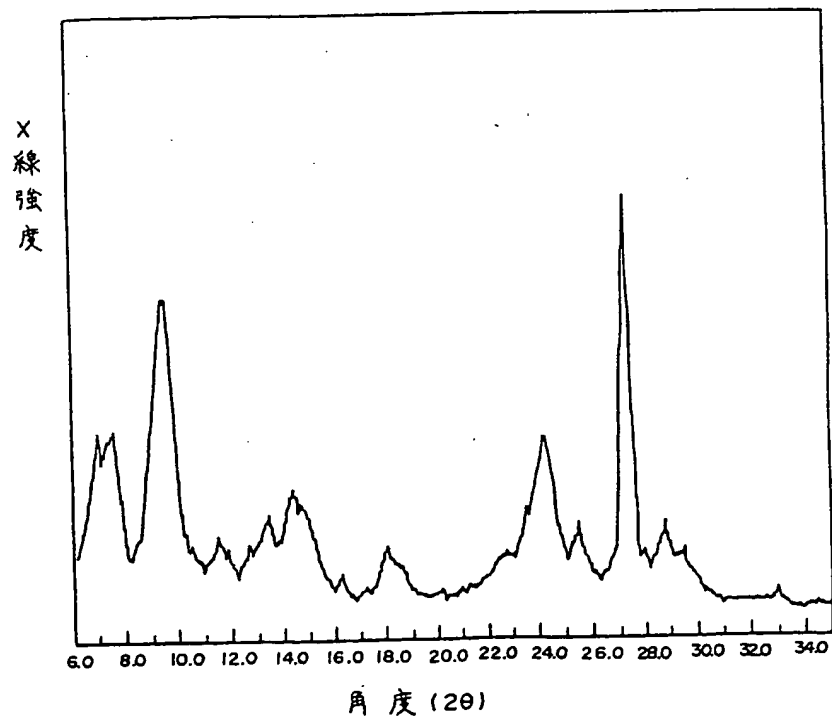
第2図



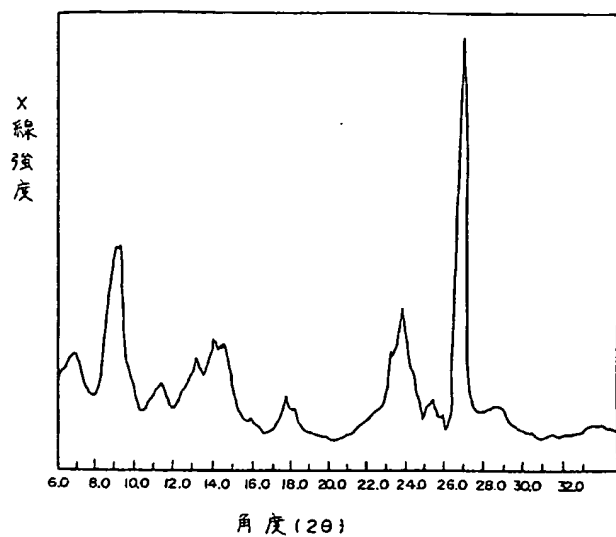
第3図



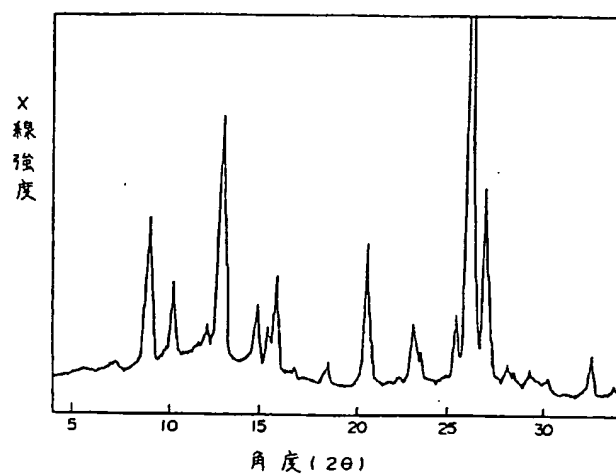
第4図



第5図



第7図



第6図

